

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-192243

(43)Date of publication of application : 11.07.2000

(51)Int.Cl.

C23C 16/448
H01L 21/31

(21)Application number : 10-366666

(71)Applicant : NISSIN ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 24.12.1998

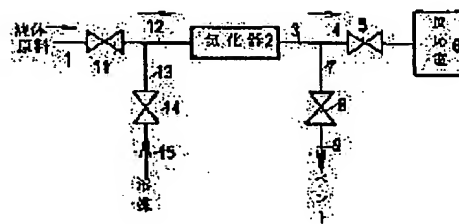
(72)Inventor : NISHIKAWA KIMITO
AMAMIYA TORU
MATSUNAMI TORU
HAYASHI TSUKASA

(54) MAINTENANCE METHOD OF VAPORIZER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method in which a vaporizer can be cleaned without overhauling the vaporizer since it is necessary to vaporize a raw liquid material formed by dissolving a raw solid material in a solvent is vaporized at high temperature and high pressure in order to manufacture a thin film of a material high in permittivity, and to supply the vapor to a CVD device, raw solid material components are deposited in the vaporizer to vaporize the raw liquid and easily clogged, and the device can not be used for a long time if it is overhauled for cleaning.

SOLUTION: A branched pipe 13 is attached to a pipe 12 immediately before a vaporizer 2, and a solvent supply system is provided. A raw liquid material is given to the vaporizer in forming a film, and adhered stuff is dissolved for removal by passing the solvent through the vaporizer during the cleaning. Waste liquid is removed from a vent system. The purging effect in the vaporizer is increased by switching the raw liquid material with its solvent immediately before the vaporizer to improve the maintainability of the vaporizer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-192243

(P2000-192243A)

(43) 公開日 平成12年7月11日 (2000.7.11)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 2 3 C 16/448

C 2 3 C 16/44

C 4 K 0 3 0

H 0 1 L 21/31

H 0 1 L 21/31

F 5 F 0 4 5

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-366666

(22) 出願日 平成10年12月24日 (1998. 12. 24)

(71) 出願人 000003942

日新電機株式会社

京都府京都市右京区梅津高畝町47番地

(72) 発明者 西川 公人

京都府京都市右京区梅津高畝町47番地日新
電機株式会社内

(72) 発明者 雨宮 亨

京都府京都市右京区梅津高畝町47番地日新
電機株式会社内

(74) 代理人 100079887

弁理士 川瀬 茂樹

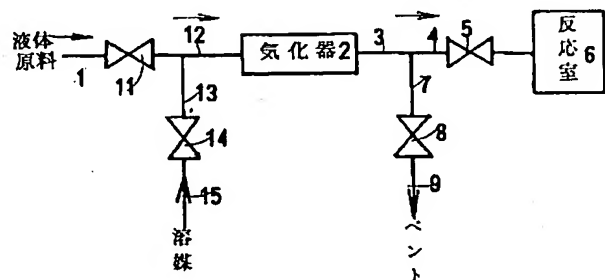
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 気化器メンテナンス方法

(57) 【要約】

【課題】 高誘電率材料の薄膜を作製するには、固体原料を溶媒に溶かした液体原料を高温高圧で気化し、これをCVD装置に供給する必要がある。原料液体を気化する気化器は原料固体成分が堆積して目詰まりしやすい。その場合、分解掃除すると長い間装置が使えない。分解掃除することなく気化器を清掃できるようにした方法を提供する。

【解決手段】 気化器の直前の配管に分岐配管を付け、溶媒の供給系を設ける。成膜時は原料液体を気化器に与え、清掃時には溶媒を気化器に通して付着物を溶解して除去する。廃液はベント系から除く。気化器の直前で原料溶液とその溶媒とを切り替えることにより気化器内のパージ効果を高め、気化器のメンテナンス性を向上させる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体原料を溶媒に溶かして液体原料とし、高温高圧を掛けて気化器によって液体原料を気化させ、CVD装置に導入し、加熱した基板に原料を含む薄膜を生成するようにした薄膜生成装置の前段に設けられる気化器において、気化器の直前に液体原料を供給する配管系と、その原料を溶解させる溶媒単体を供給する配管系と、液体原料系と溶媒系とを切り替えるバルブとを設け、気化器の直後に、気化した原料を反応室に供給する配管系と、溶媒を除去するベント配管系と、原料気体系と溶媒除去系を切り替えるバルブとを設け、溶媒供給系から気化器に溶媒を通しベント系から排出することによって気化器を清掃するようにした事の特徴とする気化器メンテナンス方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液体原料を用いるCVD装置に関するもので、液体原料を気化させる気化器のメンテナンスに関するものである。本来CVD装置はガスを原料とする。ガスを反応室に吹き込んで熱、電界、光などで励起し、化学反応させ加熱した基板の上に反応生成物の薄膜を堆積するものである。ところが薄膜によっては適当な気体原料が存在しない事もある。その場合は液体原料を水素などでバブリングして無理にガス状にする。それをCVD装置の原料導入管から吹き込む。それにも増して困難な場合がある。それは原料が固体の場合である。適当な気体原料がなく、液体原料も存在しない場合は固体原料を使わざるを得ない。本発明が対象にするのは、高誘電率薄膜として期待されるBST〔Ba, Sr〕TiO₃と呼ばれる材料の薄膜をCVD法によって作製することである。

【0002】DRAMの集積度が高まるにつれて誘電体膜がSiO₂、SiNでは誘電率が不足するようになってきた。集積化のため誘電体膜に充分な面積を取れないので、誘電率の高い膜を使う必要がある。酸化タンタル(Ta₂O₅)は高い誘電率を持ち、これをCVD法によって薄膜生成する方法が模索されている。さらに進んで次の世代の4ギガビット、16ギガビットとなると酸化タンタルでも誘電率が足りない。

【0003】そこで次の次の世代を狙ってバリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)、チタン(Ti)の酸化物薄膜を使うBSTキャパシタが試みられている。この材料は誘電率が数百～数千であり、現在のSiの酸化物、窒化物の数十倍～数百倍である。狭い面積でも高い静電容量をもつキャパシタを作る事ができる筈である。ところがこれらの高誘電率の材料は薄膜を作るのが難しい。

【0004】従来、BST薄膜の成膜手法として真空蒸着法やスパッタリング法などが考えられている。しかしBSTを蒸発原料あるいはターゲットとして、真空蒸

着、スパッタリングしても成分が変化してしまう。劣悪な性質の膜しかできない。真空蒸着やスパッタリングでは所望の性質の誘電体薄膜を作ることができない。そこでCVD法が試みられる。CVD法がBST薄膜を作製するには3種類の金属の酸化物膜(BaO, SrO, TiO₂)の組み合わせであるから、それぞれの金属の固体の原料があればよい。しかしチタン、バリウム、ストロンチウムを含む都合の良い気体原料はない。だからCVD法に直接に使える材料はない。あまつさえ都合の良い液体の原料もない。だから不活性ガスでバブリングしてガスにするという訳にいかない。これらを含む入手可能な原料としてβ-ジケトン系錯体[Ba(DPM)₂, Sr(DPM)₂, TiO(DPM)₂]が知られている。これは固体の原料である。

【0005】そこでこの固体原料を使用する溶液気化法という方法が近年使われている。この方法は固体原料を溶媒に溶かして液状にし、これを特殊な気化器によって気化し、CVD装置に吹き込むというものである。つまり固体から液体、液体から気体というように2回も状態を変化させている。気化器が本発明の対象であるが、気化器はこの2段階目の変換を行う装置である。

【0006】まずβ-ジケトン系錯体原料を溶かす溶媒が存在する。THF(テトラヒドロフラン)などである。溶媒にβ-ジケトン系錯体固体原料を溶かすと溶液になる。溶液であるから配管系によって圧力を掛けて輸送することができる。溶液気化法は、溶液を配管系を使って反応室の直前まで輸送し、気化器によって気化し、反応室にはガスとして供給するというものである。気化器というのは溶液を急速加熱して気化する装置である。溶液気化法の要諦は気化器にある。極めて巧みな構造の気化器が考案されている。

【0007】例えば米国特許第5,361,800号によって提案された気化器を用いることができる。中心に通し穴のあるインコネル製の極めて薄い円板を99枚重ねて1.2mmの厚みにする。99枚のディスクの間には狭い空隙(数μm)ができる。このディスクは加熱してある。室温から250℃までの範囲で±1℃の精度で温度設定可能である。中心の通し穴に液体原料を17kg/cm²もの高圧を掛けてディスク間の隙間に送り込む。

【0008】強い圧力のために液体はディスク間の狭い隙間を放射状に通過する。粘性の高い液体原料を狭い流路に高速で通すので、このような高圧を掛ける必要がある。ディスクが99枚もあるので流路の表面積が広い。互いに接触しディスクと液体は瞬時に熱交換することができる。ディスクの外周に至ったときは熱によって気化している。気化したものは溶媒と溶質を含むが、瞬時に気化するので2相に分離しない。気化の時間が短いので、相分離せず溶液のまま気化できる。

【0009】つまり厚み1.2mmのディスク群の中心

では液体で、外殻部では気体になっている。しかもディスク中心は高圧の液体状態で、外周部では真空である。ディスクの間で液体から気体への状態変換と高圧から真空への圧力減少を実現している。極めて巧みな構成の気化器である。気化器で気化した原料がCVD反応室に供給される。気化器からCVD反応室までの配管は全て250℃に保持される。CVD装置から気化原料を吹き込み、基板の上に薄膜を生成する。溶液気化法+CVD法によって高誘電率の薄膜を作製することができる。

【0010】

【従来の技術】溶液気化法+CVD法によって高誘電率薄膜を形成することができるが、気化器を継続して使用すると原料残渣が固体に戻り、狭いディスクの間に堆積する。ために気化器が目詰まりする。もともと固体である原料を溶媒で溶かし、さらにこれを急激に加熱して気化して気体とするのであるから、原料がもとの固体に戻り易い。本発明はこれを問題にする。

【0011】図1によって従来の気化器、CVD反応室の配管系を説明する。液体原料というのは先述のβ-ジケトン系錯体固体原料を溶媒に溶解したものである。通常0.1mol/l(モル/リットル)程度の濃度になるまで溶解する。この液体原料が配管1を通して気化器2に送られる。実際にはポンプがあって高圧を掛けることができるようになっていて、気化器2には先述のように17kg/cm²程度の圧力で流入する。加熱されているディスクの細い隙間をこの圧力によって通過することができる。熱を吸収して急速に気化し、ディスクを出たときは気体になっている。

【0012】配管3、4バルブ5を通して、反応室6の原料供給装置(シャワーヘッド)に供給される。反応室には、基板を支持するサセプタ、基板を加熱するヒータ、原料を励起する装置、真空排気装置などがある。本発明は気化器を問題にするから反応室6の内部構造については詳しく述べない。成膜している時は、配管4からバルブ5、反応室6へ気体で原料が運ばれる。常時成膜するわけではなくて基板を搬出搬入したりアニールしている時間も必要である。

【0013】成膜しないときは、バルブ5を閉じ反応室6へ原料気体が行かないようにする。代わりにバルブ8を開く。配管7、バルブ8、配管9から原料気体を外部へ排出する。これをベントと表現している。微妙なバランスを必要とする気化器は定常的に運転しなければならない。液体を止めたり流したりすると気化器の状態が変化し、気体の圧力や濃度が変動する。またディスク間が目詰まりしたりする。反応室6で要不要に拘らず気化器には一定の液体を流していないといけない。だから配管7、バルブ8、配管9よりなるベント系が必要である。反応室6で不要の場合は、原料気体はベントされる。これは材料として使われず捨てられる。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】気化器には高圧で一定の圧力で原料液体を供給しており、気化器より後の配管は250℃に保持している。にもかかわらず、気化器のディスク間に原料固体の残渣が付着堆積する。溶解しにくい原料を無理に溶解し、しかも飽和させて送っているから何らかの条件の揺らぎによって原料が固体に戻り残渣となるのである。気化器ディスクの間隙は極めて狭いから目詰まりしやすい。残渣がつまると原料ガスが不足してCVD反応室6での薄膜形成が好適に行われなくなる。

【0015】そこで従来は、気化器のケーシングを開き、ディスクを1枚1枚外して分解し、ディスクを溶媒で洗って堆積物を除去していた。全てのディスクを洗浄すると、また組み上げて気化器に入れケーシングを閉じる。このようにすると気化器清掃の間成膜作業が全くできない。代替の気化器を準備したとしても気化器の調整は難しいから代替気化器の立ち上げに少なくとも1日かかる。清掃が終わって気化器をまた繋ぎかえて立ち上げるのに1日かかる。代替の気化器があっても前後2日間の時間的損失がある。それに分解掃除自体にもかなりの手数が掛かる。

【0016】なんとか気化器を分解しなくても掃除ができるようにしたいものである。本発明はそのような要求に応えるものである。溶液気化法CVD装置において気化器の洗浄を、分解することなく行えるようにする方法を提供する事が本発明の第1の目的である。気化器洗浄のために成膜工程を中断する必要がないようにする方法を提供する事が本発明の第2の目的である。常に安定した気化器運転を実現できる方法を提供する事が本発明の第3の目的である。

【0017】

【課題を解決するための手段】気化器の液体原料を供給する系と、原料を溶解する溶媒を供給する系を設け、両者の配管系を切り替えるバルブを設ける。液体原料を気化器で気化しCVD装置で成膜するが、気化器を清掃するときは(例えば気化特性が不安定になった時、或いは定期的に)バルブを切り替え気化器に流れる流体を溶媒に切り替え、その溶媒で気化器内部の残渣を溶解し清掃する。溶媒で堆積物付着物を溶解除去して気化器を清浄雰囲気にする。

【0018】溶媒を流す時も気化器は加熱したままである。だから溶媒は気化されて排出される。溶媒を導入して洗浄するとき気化器から排出されるガスは、気化器直後の反応室とベントとを切り替えるバルブでベント側に切り替え、反応室を介さずに排出する。溶媒は原料を含まないからより低温でも気化できる。溶媒の気化温度まで下げて洗浄を行うこともできる。そうすると溶媒は液状で気化器を通過するが液体の方が気体よりも洗浄の効率が高いので時間を節減できる。

【0019】さらに原料液体と、溶媒の切り替えをより

完全にするために、成膜過程の次に気化器と配管を真空引きするとより効果的である。真空に引いてさらにアルゴン、窒素ガスなどパージガスを通して原料液体をより完璧に引き抜くようにすることもできる。

【0020】

【発明の実施の形態】図2によって本発明の実施の形態を説明する。液体原料がポンプを経て配管1、12から気化器2へ高圧で供給される。この配管系にバルブ11を新たに設ける。さらに分岐した配管13、15をこの配管系1、12に接続する。この配管系にはバルブ14を設ける。この分岐配管系は原料を含まない溶媒を導入するためのものである。気化器2の後の配管系は、図1のものとは変わらないがその機能は少し異なってくる。気化器2の後の配管3、4、バルブ5によって気化器2は反応室6に接続される。ペント用の分岐した配管7、9にはバルブ8がある。

【0021】成膜時は、バルブ11、5を開き、バルブ14、8を閉じる。成膜系の配管1、12、3、4、バルブ11、5などが直列につながる。そして配管1から高圧の液体原料を導入する。気化器でこれが熱と圧力で気化して気体になる。250℃に加熱した配管3、4、バルブ5を通して原料気体は反応室6に送給され基板のうへに高誘電率の薄膜を作る。

【0022】気化器を清掃しようとする場合分解する必要はない。バルブ11、5を閉じて、バルブ14、8を開く。洗浄系の配管15、13、12、3、7、9とバルブ14、8が直列につながる。配管15から溶媒だけを高圧で導入する。溶媒は原料固体を溶解できるものであるから気化器のディスクの間を通過して堆積物を溶かしてゆく。加熱されているし高圧が掛かっているから、狭いディスク間を勢い良く通過し堆積物、付着物などをそぎ取り、押し出して行く。つまりディスクを清掃して行くのである。

【0023】気化器の温度や流体の圧力は一定に保つからその液体は気化器によって加熱されてガス状になる。ガス状になった溶媒は配管7、バルブ8、配管9を通過してペントされる。つまり汚れを含んだ溶媒ガスが配管9から排出される。やがて気化器に溜まっていた付着物が完全に除去される。気化器の目詰まりが解消される。気化器の清掃が済むと洗浄系のバルブ14、8を閉じる。この清掃は単に洗浄液を切り替えバルブを開閉するだけの動作によって行う事ができる。気化器を分解する必要はない。清掃が終了すると、再びバルブ11、5を開いて液体原料を気化器に送給してガス化し、反応室6へ導き成膜工程を繰り返す。

【0024】図4は気化器クリーニング時と、反応室で成膜をしているときの配管に流す流体、バルブの開閉状態などを説明する一覧表である。1行目は部材の名称を列挙する。2行目はクリーニング時の状態を、3行目は成膜時の状態を示す。気化器クリーニング時は、配管に

流す流体は原料固体を含まない溶媒である。溶媒を洗浄液として使用している。気化器2に流す流体も溶媒である。気化器を目詰まりさせるものは飽和溶液から固体に戻った原料であるから溶媒によって溶解できる。

【0025】温度は250℃のままで溶質を含まない溶媒であるから溶解力は強い。バルブ11、5は閉じる。液体原料の供給が停止される。バルブ14、8は開放される。溶媒が配管15、13、12、気化器2、配管3、7、9というように回る。ペントから排出されるのは溶媒である。反応室6へは何も供給されない。成膜時以外はもともと原料を供給しないのであるからこれは別段差し支えないことである。気化器とその後段の配管の温度は250℃に保持される。250℃というのは溶媒が後に示すTHFの場合である。高誘電率材料が違えば、原料も異なり溶媒も違うので、気化器・配管温度は250℃ではなくなる。これは当然であるが、その溶媒が気化器で気化した状態を保つような温度Tcに維持される。

【0026】反応室で成膜を行うときは、配管1から液体原料を供給する。気化器流体は液体原料である。バルブ14、8を閉じる。バルブ11、5を開く。反応室に気体状になった原料が送給される。気化器・配管温度は250℃である。

【0027】以上は基本的な方法である。さらに洗浄効率を高揚する追加的な構造もある。図3にそれを示す。配管12にさらに分岐配管16を設け、バルブ17、配管18を取り付ける。その先に真空排気装置を設けている。成膜が終了すると、原料液体を配管・気化器から一旦除去するために、真空に引くのである。バルブ14、8は閉じたまま、バルブ11、5を閉じて、気化器2と配管を閉じた空間とする。バルブ17を開き、真空ポンプによって気化器2、配管内部に残留する液体原料を除去する。

【0028】さらにアルゴン、窒素などの不活性なガスを配管18から吹き込んで液体原料を乾燥除去する。その後で、バルブ17を閉じて、バルブ14、8を開き、クリーニングを開始するのである。液体原料がより完全に除去されて置換効率が高まる。図5にこの実施例における、配管流体、気化器流体、バルブの開閉状態、反応室の流体、気化器配管温度などが、真空引き時、クリーニング時、成膜時においてどのように変わるかを一覧表にして示す。

【0029】もう一つの変形は、気化器温度を250℃に保持せず、溶媒の気化温度(20℃)まで下げることである。250℃というのは溶質(原料固体)を含んだ場合の気化温度であって、本来液体である溶媒をその気化器で気化するのはずっと低い温度(20℃ぐらい)でも可能なのである。そのような低温で溶媒を強制的に導入すると気化器を液体のまま通過する。気体よりも液体の方が洗浄効果が強い。だから液体で気化器を洗うと洗

浄に必要な時間を短縮できる。

【0030】

【実施例】Ba(DPM)₂(ジピバロイルメタンバリウム)をTHF(テトラヒドロフラン)に溶解した液体原料を用いて連続気化を行った。気化器温度250℃で15時間程度で気化が不安定となった。それ以後成膜できないので、分解して気化器を掃除する必要があった。

【0031】そこで同一条件で、連続気化10時間後に本発明のクリーニング工程を実施した。図2に示すような配管系を作り、THF単体(溶媒)での洗浄工程を、30分～1時間程度実施した。気化器温度は250℃のままである。洗浄後引き続き連続気化を実施した。10時間、あるいはそれに近い時間ごとに、本発明の方法でクリーニングを繰り返した。その場合、延べ100時間以上経過しても安定な気化状態が得られた。

【0032】条件は以下のようである。

原料濃度	0.1mol/l	
原料流量	0.1cc/min	(成膜時)
溶媒流量	1cc/min	(洗浄時)

【0033】液体原料から溶媒への置換効率を上げるために真空引きラインやガスパージラインを併設して同様なクリーニングを行った。この場合は残渣を溶解した溶媒を、気化器の上流側(配管13、15の側)から抜き取る事もできる。洗浄時間の短縮に役立つ。

【0034】また溶媒での洗浄効果を上げるために気化器温度を溶媒気化温度近辺(20℃)まで下げても洗浄効果は認められた。これは気体でなくて液体の状態で洗浄するのでより効果的である。つまり洗浄時間を短縮できる。洗浄液も節減できる。ただし気化器の温度が変動するから安定化のための時間が少し必要になる。

【0035】

【発明の効果】従来は、溶液気化法CVD装置において、溶液を気化する気化器内で詰まりが生じた時は、蓋、壁、ディスク、軸などを取り外し分解洗浄を行っていた。これがために代替品を用意していても代替品の立ち上げに1日を要していた。本発明は、分解掃除せずインラインの洗浄を可能にする。インラインでの洗浄が実施できるので断続運転をおこなう事ができる。例えば成膜10時間、洗浄30分～1時間のサイクルで断続運転できる。ディスク取り外し分解掃除によるメンテナンス

を省略できる。インライン洗浄工程30分～60分を除いても運転に使える時間が大幅に増えた。

【0036】またこまめな洗浄が可能になるから、常に安定した気化状態を作り出す事ができる。CVD装置に於ける高誘電率薄膜の成膜(BST、PZT)に於いて常に同品質の薄膜を得る事ができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来例にかかる溶液気化法CVD装置における気化器と反応室の配管系の概略図。

【図2】本発明の気化器メンテナンス方法を実施するため溶液洗浄系を設けた気化器と反応室の配管系の概略図。

【図3】本発明の気化器メンテナンス方法を実施するため溶液洗浄系の他に真空引き系を設けた気化器と反応室の配管系の概略図。

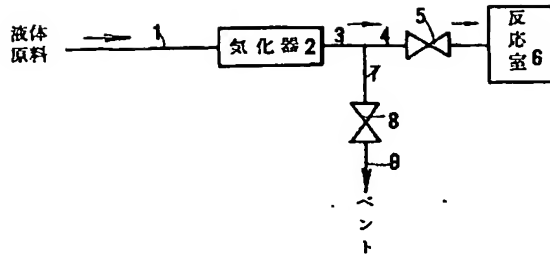
【図4】図2の実施例において配管流体、気化器流体、各バルブの開閉状態、気化器温度、反応室の原料供給などを示す一覧表。

【図5】図3の実施例において配管流体、気化器流体、各バルブの開閉状態、気化器温度、反応室の原料供給などを示す一覧表。

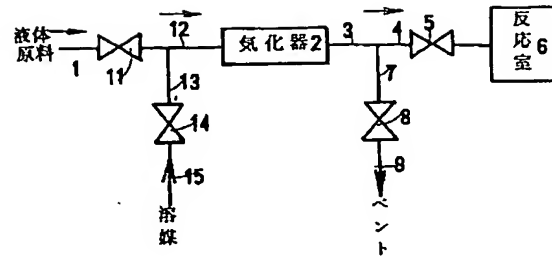
【符号の説明】

- 1 配管
- 2 気化器
- 3 配管
- 4 配管
- 5 バルブ
- 6 反応室
- 7 配管
- 8 バルブ
- 9 配管
- 11 バルブ
- 12 配管
- 13 配管
- 14 バルブ
- 15 配管
- 16 配管
- 17 バルブ
- 18 配管

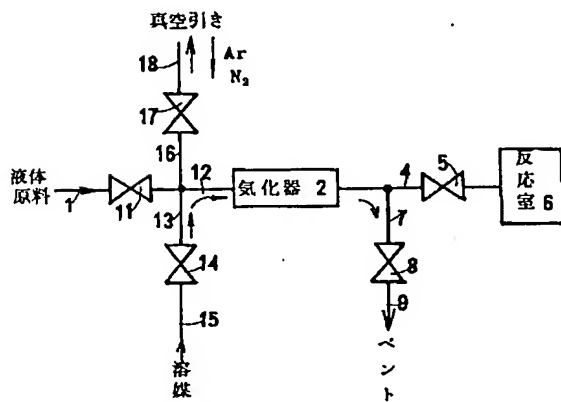
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

	気化器 クリーニング時	反応室で 成膜時
配管に流す 流 体	溶 媒	液体原料
気化器への 流 体	溶 媒	液体原料
バルブ 11	閉	開
バルブ 14	開	閉
バルブ 5	閉	開
バルブ 8	開	閉
ベ ン ト	溶 媒	×
反 応 室	×	気体状原料
気化器配管温度	250℃ (20℃)	250℃

【図 5】

	真空引き ガス導入	気化器 クリーニング時	反応室で 成膜時
配管に流す 流 体	真 空 Ar, N ₂	溶 媒	液体原料
気化器に流す 流 体	真 空 Ar, N ₂	溶 媒	液体原料
バルブ 11	閉	閉	開
バルブ 14	閉	開	閉
バルブ 5	閉	閉	開
バルブ 8	閉 開	開	閉
バルブ 17	開	閉	閉
ベ ン ト	×	溶 媒	×
反 応 室	×	×	気体状原料
気化器配管温度	250℃	250℃	250℃

フロントページの続き

(72)発明者 松浪 徹
京都府京都市右京区梅津高畝町47番地日新
電機株式会社内

(72)発明者 林 司
京都府京都市右京区梅津高畝町47番地日新
電機株式会社内
Fターム(参考) 4K030 AA11 BA42 EA01
5F045 AB40 AC07 BB08 BB10 BB14
EB05 EC07 EE02 EK05